

10/501118

PCT/JP03/01820

10 Rec'd PCT/PTO

12 JUL 2004

日 本 国 特 許 庁

19.02.03

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 2月19日

REC'D 24 APR 2003

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-040904

[ST.10/C]:

[JP2002-040904]

出 願 人

Applicant(s):

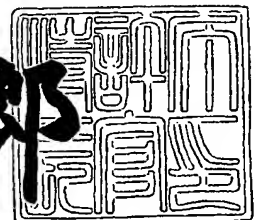
東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月 1日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3022246

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001779

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C08G 79/00
C08G 77/44

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 リキタ ケイジ

【氏名】 脇田 啓二

【特許出願人】

【識別番号】 000110077

【氏名又は名称】 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

【代表者】 齊藤 圭史郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 057222

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】

明細書

【発明の名称】

ラジカル重合性化合物の金属塩の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 一般式 (1) : $R^1-CH=CR^2-COOH$ (式中、 R^1 は水素原子、アルキル基、またはフェニル基であり、 R^2 はメチル基または水素原子である。) で表される化合物、一般式 (2) : $R^1-CH=CR^2-R^3-COOH$ (式中、 R^1 および R^2 は前記と同じであり、 R^3 はフェニレン基である。) で表される化合物、一般式 (3) : $R^1-CH=CR^2-SO_3H$ (式中、 R^1 および R^2 は前記と同じである。) で表される化合物、一般式 (4) : $R^1-CH=CR^2-R^3-SO_3H$ (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は前記と同じである。) で表される化合物からなる群から選ばれるラジカル重合性化合物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または亜鉛塩の水溶液を、(B) 水溶性の重合禁止剤の存在下、減圧下で加熱して、前記 (A) 成分中の水を留去せしめることを特徴とする、水分含有量の小さいラジカル重合性化合物の金属塩の製造方法。

【請求項2】 (A) 一般式 (1) : $R^1-CH=CR^2-COOH$ (式中、 R^1 は水素原子、アルキル基、またはフェニル基であり、 R^2 はメチル基または水素原子である。) で表される化合物、一般式 (2) : $R^1-CH=CR^2-R^3-COOH$ (式中、 R^1 および R^2 は前記と同じであり、 R^3 はフェニレン基である。) で表される化合物、一般式 (3) : $R^1-CH=CR^2-SO_3H$ (式中、 R^1 および R^2 は前記と同じである。) で表される化合物、一般式 (4) : $R^1-CH=CR^2-R^3-SO_3H$ (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は前記と同じである。) で表される化合物からなる群から選ばれるラジカル重合性化合物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または亜鉛塩の水溶液を、(B) 水溶性の重合禁止剤の存在下、減圧下で加熱して、前記 (A) 成分中の水を留去せしめた後、(D) 有機溶剤を加えて共沸脱水することを特徴とする、水分含有量の小さいラジカル重合性化合物の金属塩の製造方法。

【請求項3】 (B) 成分が、L-アスコルビン酸である、請求項1または請求項2に記載の製造方法。

【請求項4】 (B) 成分が、N-フェニルヒドロキシルアミンの塩酸塩で

ある、請求項 1 または請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 5】 (D) 成分が、トルエン、キシレン、ヘプタン、オクタンから選ばれる有機溶剤であることを特徴とする、請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 6】 水分含有量の小さいラジカル重合性化合物の金属塩の水分含有量が 5 重量%以下であることを特徴とする、請求項 1 または請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 7】 水分含有量の小さいラジカル重合性化合物の金属塩の水分含有量が 0 ～ 0.5 重量%であることを特徴とする、請求項 6 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水分含有量の小さいラジカル重合性化合物の金属塩の新規な製造方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】

メタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸カリウム、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム等のラジカル重合性化合物の金属塩は、対応するラジカル重合性化合物をアルカリ金属化合物の水溶液で中和することにより製造されている。ところがこの種のラジカル重合性化合物の金属塩の水溶液から水分含有量の小さい金属塩を製造することは非常に難しいという問題点があった。従来このような問題点を解消するために数多くの方法が試みられている。例えば、この種のラジカル重合性化合物の金属塩の水溶液を、トルエン等の有機溶剤の存在下で共沸脱水を行う方法が試みられている。しかし、この方法では共沸脱水中にラジカル重合性化合物の金属塩が重合反応を起し、純度の高いラジカル重合性化合物の金属塩は得られなかった。この重合反応の進行を防止するために、ヒドロキノン、メトキシヒドロキノン、フェノチアジン、ヒンダードフェノール類等のラジカル重合性化合物の重合禁止剤として公知とされる化合物を共存させる方法も試みられている。しかし、これらの化合物はいずれも脂溶性であるため、水への溶解度が小さく、ラジカル重合性化合物の重合を阻止するには至らず、純度の高いラジカ

ル重合性化合物の金属塩を得ることはできなかった。

一方、メタクリル酸の金属塩の水溶液を熱風が送りこまれているドライヤー中に噴霧して水分を除去して、水分を含まないメタクリル酸の金属塩を製造する方法が提案されている（特開昭47-031924号および特開昭49-011820号公報参照）。しかし、これら方法は特殊な装置を必要とし、コスト的に不利であった。

【0003】

また、メタクリル酸をカリウムメチラートのメタノール溶液で中和して水分を含まないメタクリル酸カリウムを製造する方法が提案されている（特開平3-209388号公報参照）。しかしながら、この方法で使用されるカリウムメチラートは高価な試薬であり、工業規模で安価に実施できる方法ではなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは上記問題点を解決すべく研究した結果、本発明を為すに至った。すなわち、本発明の目的は水分含有量が小さく、純度の高いラジカル重合性化合物の金属塩を高収率で製造し得る方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、「(A) 一般式(1) : $R^1-CH=CR^2-COOH$ (式中、 R^1 は水素原子、アルキル基、またはフェニル基であり、 R^2 はメチル基または水素原子である。) で表される化合物、一般式(2) : $R^1-CH=CR^2-R^3-COOH$ (式中、 R^1 および R^2 は前記と同じであり、 R^3 はフェニレン基である。) で表される化合物、一般式(3) : $R^1-CH=CR^2-SO_3H$ (式中、 R^1 および R^2 は前記と同じである。) で表される化合物、一般式(4) : $R^1-CH=CR^2-R^3-SO_3H$ (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は前記と同じである。) で表される化合物からなる群から選ばれるラジカル重合性化合物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または亜鉛塩の水溶液を、(B) 水溶性の重合禁止剤の存在下、減圧下で加熱して、前記(A)成分中の水を留去せしめることを特徴とする、水分含有量の小さいラジカル重合性化合物の金属塩の製造方法。」、および「

(A) 一般式 (1) : $R^1-CH=CR^2-COOH$ (式中、 R^1 は水素原子、アルキル基、またはフェニル基であり、 R^2 はメチル基または水素原子である。) で表される化合物、一般式 (2) : $R^1-CH=CR^2-R^3-COOH$ (式中、 R^1 および R^2 は前記と同じであり、 R^3 はフェニレン基である。) で表される化合物、一般式 (3) : $R^1-CH=CR^2-SO_3H$ (式中、 R^1 および R^2 は前記と同じである。) で表される化合物、一般式 (4) : $R^1-CH=CR^2-R^3-SO_3H$ (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は前記と同じである。) で表される化合物からなる群から選ばれるラジカル重合性化合物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または亜鉛塩の水溶液を、(B) 水溶性の重合禁止剤の存在下、減圧下で加熱して、前記 (A) 成分中の水を留去せしめた後、(D) 有機溶剤を加えて共沸脱水することを特徴とする、水分含有量の小さいラジカル重合性化合物の金属塩の製造方法。」に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】

これを説明すると、(A) 成分を構成するラジカル重合性化合物は、一般式 (1) : $R^1-CH=CR^2-COOH$ (式中、 R^1 は水素原子、アルキル基、またはフェニル基であり、 R^2 はメチル基または水素原子である。) で表される化合物、一般式 (2) : $R^1-CH=CR^2-R^3-COOH$ (式中、 R^1 および R^2 は前記と同じであり、 R^3 はフェニレン基である。) で表される化合物、一般式 (3) : $R^1-CH=CR^2-SO_3H$ (式中、 R^1 および R^2 は前記と同じである。) で表される化合物、一般式 (4) : $R^1-CH=CR^2-R^3-SO_3H$ (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は前記と同じである。) で表される化合物からなる群から選ばれる化合物である。

上式中、 R^1 は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、またはフェニル基であり、これらの中でも水素原子またはフェニル基が好ましく、水素原子が特に好ましい。 R^2 はメチル基または水素原子であり、 R^3 はフェニレン基である。

このような化合物としては、メタクリル酸、アクリル酸、桂皮酸、*o*-ビニルベンゼンスルホン酸、*p*-ビニルベンゼンスルホン酸、*p*-ビニル安息香酸および

これらの誘導体が例示される。

【0007】

(A) 成分は、上記のようなラジカル重合性化合物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または亜鉛塩の水溶液であるが、アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムが例示される。これらの中でも、ナトリウムおよびカリウムが好ましい。アルカリ土類金属としてはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムが例示される。これらの中でも、マグネシウムおよびカルシウムが好ましい。このようなラジカル重合性化合物の金属塩としては、メタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸カリウム、メタクリル酸カルシウム、メタクリル酸マグネシウム、メタクリル酸亜鉛、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、アクリル酸マグネシウム、アクリル酸カルシウム、アクリル酸マグネシウム、アクリル酸亜鉛、桂皮酸ナトリウム、桂皮酸カルシウム、p-ビニル安息香酸ナトリウム、p-ビニル安息香酸カリウム、o-ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム、o-ビニルベンゼンスルホン酸カリウム、p-ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム、p-ビニルベンゼンスルホン酸カリウムが例示される。

【0008】

このようなラジカル重合性化合物の金属塩の水溶液は、上記のようなラジカル重合性化合物を上記のようなアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または亜鉛塩の水溶液と混合し中和する方法、あるいは上記のようなラジカル重合性化合物のエステル化合物を上記のようなアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または亜鉛塩の水溶液によりケン化する方法等従来公知の方法により容易に合成することができる。

【0009】

(B) 水溶性の重合禁止剤は本発明の特徴となる成分である。このような(B)成分としては、L-アスコルビン酸(ビタミンC)、L-アスコルビン酸ナトリウム、エリソルビン酸、エリソルビン酸ナトリウム、およびこれらの誘導体；N-フェニルヒドロキシルアミンおよびその塩(例えば、塩酸塩)；3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニリンおよびその塩(例えば、塩酸塩)；3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸およびその塩(例えば、ナトリウ

ム塩)が例示される。これらの中でも、L-アスコルビン酸(ビタミンC)およびN-フェニルヒドロキシルアミンあるいはN-フェニルヒドロキシルアミンの塩酸塩が好ましく、特に、L-アスコルビン酸(ビタミンC)が安価に入手可能であり、毒性もほとんどなく、かつラジカル重合性化合物の重合を極めて効果的に防止することができるので好ましい。

【0010】

(B)成分の量は、(A)成分中のラジカル重合性化合物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または亜鉛塩の重合を防止し得る量であるが、通常は、(A)成分中のラジカル重合性化合物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または亜鉛塩100重量部に対して0.001~0.1重量部の範囲内である。このような(B)成分は、(A)成分を合成する段階で添加してもよいし、(A)成分を合成した後に添加してもよい。一般には、(A)成分を合成する段階で添加しておいた方が作業が簡略化できる等の理由により好ましい。

【0011】

本発明においては上記のような(A)成分を上記のような(B)成分の存在下、減圧下に加熱して、(A)成分中の水を留去するのであるが、通常の有機合成反応に使用されている反応装置を用いる場合には(A)成分が脱水されるにしたがって固形分量が増加して攪拌することが次第に難しくなる。そのため、(A)成分と(B)成分に、予めトルエン、キシレン、ヘプタン、オクタン等の有機溶剤を加えて、加熱して、(A)成分中の水を留去してもよい。また、(A)成分と(B)成分を減圧下に加熱して、(A)成分中の水の大部分を留去した後、有機溶剤を加えて、共沸脱水を行うこともできる。反応装置としてミキサードライヤー等粉体の攪拌に対応した装置を用いれば、特に有機溶剤を加えることなく脱水を完了させることも可能である。

【0012】

以上のような本発明の製造方法によれば水分含有量が5重量%以下であり、好ましくは、分含有量が0.5重量%以下であり、さらに好ましくは0.2重量%以下であり、実質的に水分を含まない純度の高いラジカル重合性化合物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または亜鉛塩が高収率で得られる。

【 0 0 1 3 】

以上のような本発明の製造方法により製造したラジカル重合性化合物のアルカリ金属塩、アルカリ度類金属塩または亜鉛塩は、水分含有量が小さく、純度が高いという特徴を有する。したがって、このような特徴を生かして、水に不安定な有機化合物との反応に使用される中間原料として有用である。また、そのまま有機樹脂の物理特性改質用添加剤として有用である。

【 0 0 1 4 】

【実施例】

以下、本発明を実施例にて詳細に説明する。

【 0 0 1 5 】

【実施例 1】

メタクリル酸 2 8 4 g (3 . 3 0 モル) 、 水 2 8 0 g 、 L - アスコルビン酸 (ビタミン C) 5 0 0 m g を混合し、この混合物に、水酸化カリウムの 4 8 重量 % 水溶液を加えて攪拌して、メタクリル酸カリウム水溶液を調製した。この水溶液をミキサードライヤーに仕込み、温度 6 0 ℃ に加熱しつつ、圧力 2 0 m m H g まで減圧して水分を留去した。得られたメタクリル酸カリウム中に含有される水分量を測定したところ、その量は 0 . 1 重量 % 以下であった。この水分含有量の測定は流出した水の量を計量することによって測定した。このメタクリル酸カリウムの収率は 9 8 % であった。なお、この反応においてメタクリル酸に起因する重合物の生成は確認されなかった。

【 0 0 1 6 】

【実施例 2】

メタクリル酸 2 8 4 g (3 . 3 0 モル) 、 水 2 8 0 g 、 L - アスコルビン酸 (ビタミン C) 5 0 0 m g を混合し、この混合物に、水酸化カリウムの 4 8 重量 % 水溶液を加えて混合し、メタクリル酸カリウム水溶液を調製した。この水溶液を 1 5 0 m m H g の減圧下で加熱して水分の残量が 2 8 0 g となるまで水を留去した。ついで、この反応系を常圧にもどした後、トルエン 6 0 0 g を加えて共沸脱水することにより、残存する水分を除去してメタクリル酸カリウムとトルエンの混合物を得た。このメタクリル酸カリウム中の水分量は 0 . 0 3 重量 % であ

った。なお、この水分含有量の測定はカールフィッシャー法によって測定した。このメタクリル酸カリウムの収率は99%であった。なお、この反応においてメタクリル酸に起因する重合物の生成は確認されなかった。

【0017】

【実施例3】

メタクリル酸284g(3.30モル)、水280g、および3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニリン塩酸塩を混合し、この混合物に水酸化カリウムの48重量%水溶液を加えて混合して、メタクリル酸カリウムの水溶液を調製した。この水溶液をミキサードライヤーに仕込み、60℃で加熱しつつ20mmHgまで減圧して水分を留去した。このメタクリル酸カリウム中の水分量は0.05重量%以下であった。この水分含有量の測定は流出した水の量を計量することによって測定した。このメタクリル酸カリウムの収率は97%であった。なお、この反応においてメタクリル酸に起因する重合物の生成は確認されなかった。

【0018】

【実施例4】

ビニルスルホン酸ナトリウム水溶液859g(Aldrich社製、25重量%水溶液、ビニルスルホン酸ナトリウムとして1.65モル)およびL-アスコルビン酸(ビタミンC)300mgの混合物をミキサードライヤーに仕込み、50℃で加熱しつつ10mmHgまで減圧して水分を留去した。このビニルスルホン酸ナトリウム中の水分量は0.05重量%以下であった。この水分含有量の測定は、流出した水の量を計量することによって測定した。このビニルスルホン酸ナトリウムの収率は96%であった。なお、この反応においてビニルスルホン酸に起因する重合物の生成は確認されなかった。

【0019】

【比較例1】

メタクリル酸284g(3.30モル)、水280g、およびメトキシヒドロキノン(MEHQ)500mgを混合した。この混合物に、水酸化カリウムの48重量%水溶液を加えて混合し、メタクリル酸カリウムの水溶液を調製した。この水溶液を150mmHgの減圧下で加熱して水分の残量が280gとなるま

で水を留去した。

ついでこの反応系を常圧にもどした後、トルエン 6 0 0 g を加えて共沸脱水して、残りの水分を除去してメタクリル酸カリウムを得た。このメタクリル酸カリウムの収率は 8 3 % であった。なお、この反応において水分を留去した後は、反応系内に粘稠な重合物が生成し、メタクリル酸に起因する重合物が生成した。

【 0 0 2 0 】

【比較例 2】

実施例 2 において、L-アスコルビン酸の代わりに 2、6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (BHT) 5 0 0 m g を使用した以外は実施例 2 と同様にしてメタクリル酸カリウムを製造しようとしたところ、脱水中に BHT が水とともに留出し、さらに共沸脱水の過程で反応系内に粘稠な重合物が生成して攪拌困難となり、目的とするメタクリル酸カリウムを製造することができなかった。

【 0 0 2 1 】

【発明の効果】

本発明の製造方法によれば、水分含有量が小さく、純度の高いラジカル重合性化合物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または亜鉛塩が高収率で得られる。また、製造中にラジカル重合することがない。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 水分含有量が小さく、純度の高いラジカル重合性化合物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または亜鉛塩が高収率で得られる方法を提供することにある。

【解決手段】 (A) メタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸カリウム等のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または亜鉛塩の水溶液を、(B) 水溶性の重合禁止剤の存在下、減圧下で加熱して、前記(A)成分中の水を留去せしめることを特徴とする、水分含有量の小さいラジカル重合性化合物の金属塩の製造方法。

認定・付加情報

特許出願の番号

特願2002-040904

受付番号

50200220543

書類名

特許願

担当官

第六担当上席

0095

作成日

平成14年 2月20日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成14年 2月19日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000110077]

1. 変更年月日

1996年10月14日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内一丁目1番3号

氏 名

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.